

334. Otto Kruber: Über die Trimethylnaphthaline im Steinkohlenteer.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Ges. f. Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 16. Oktober 1939.)

Die zwischen 280 und 290° übergehende Fraktion des Steinkohlenteer-Schweröls zeigt nach Abkühlung auf Raumtemperatur schon erhebliche Mengen fester Ausscheidungen. Durch Abschleudern erhält man etwa gleiche Mengen flüssiger und fester Anteile. Diese, die sog. „Mischkristalle“, bestehen hauptsächlich aus Acenaphthen, Diphenylenoxyd und Fluoren¹⁾. Bei weiterer Fraktionierung des abgeschleuderten Öls und Kühlung der einzelnen Fraktionen lassen sich immer wieder „Mischkristalle“ entfernen, so daß schließlich je nach Beschaffenheit der Ausgangsfraktion nur etwa $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ des Ganzen wirklich als Öl übrig bleibt. Dieses „wahre Öl“ der ungefähren Siedegrenzen 280—290° ist in seiner Zusammensetzung noch sehr wenig bekannt. Darin wurde nun eine für den Steinkohlenteer ganz neue Körperklasse festgestellt, die Trimethylnaphthaline, welche ebenso wie die nächst niederen Homologen auch wieder aus einem Gemisch flüssiger und fester Stoffe bestehen, zusammen aber ein kältebeständiges Öl darstellen. Aus der großen Zahl der im Steinkohlenteer vorkommenden Isomeren wurden von im ganzen 14 möglichen einstweilen 2 aufgefunden und auch schon in etwas größerer Menge rein dargestellt: das feste 2.3.6-Trimethyl-naphthalin vom Schmp. 102° (I) und das bei 13° erstarrende 1.3.7-Isomere (II).



Mengenmäßig spielen die Trimethylnaphthaline im Steinkohlenteer keine große Rolle. Die zwischen 250 und 270° siedenden Naphthalin homologen (Dimethyl- und Äthylnaphthaline) mögen noch 1—1.2% des Gesamtteers ausmachen, die Trimethylnaphthaline zusammen kaum mehr als 0.1% des Teers. Aber gerade in ihren Siedegrenzen sind sie trotz ihrer verhältnismäßig geringen Menge, wie ja schon aus dem eingangs mitgeteilten hervorgeht, in technischer Hinsicht als Verflüssiger fester Stoffe, also als Neubildner von Teeröl, außerordentlich wichtig.

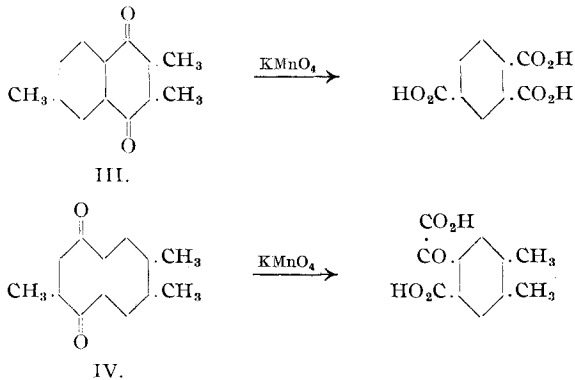
Die Reindarstellung der genannten beiden Einzelstoffe erfolgte zunächst wieder mittels der in der Reihe der homologen Naphthaline schon öfters angewendeten fraktionierten Sulfurierung. Wegen des schlechten Krystallisierens der dabei erhaltenen festen Sulfonsäuren mußten zur Anreicherung nur einigermaßen reiner Stoffe auch noch die Natriumsalze der Sulfonsäuren mehrfach umgelöst werden. Die endgültige Reinigung des 1.3.7-Trimethyl-naphthalins gelang aber erst nach Pikratfällung und wiederholter Umkrystallisation des von L. Ruzicka und L. Ehmman²⁾ schon beschriebenen schwerlöslichen und hochschmelzenden Pikrats.

¹⁾ Vergl. O. Kruber, B. **65**, 1382 [1932].

²⁾ Helv. chim. Acta **15**, 140 [1932]; C. **1932** I, 2031.

Als der hauptsächlichste Verunreiniger des auch zuerst aus dem Sulfonsäuregemisch beim Abblasen erhaltenen festen 2.3.6-Trimethyl-naphthalins wurde bald das trotz wiederholter Auskühlung in der Fraktion immer noch reichlich vorhandene, ganz ähnlich siedende Diphenylenoxyd erkannt. Daraus ergab sich ein sehr einfacher Weg zu seiner Darstellung: Das möglichst nahe um den Siedepunkt des 2.3.6-Trimethyl-naphthalins (286°) herum siedende Öl wurde zur Aufspaltung des Diphenylenoxyds mehrere Stunden hindurch bei 270—275° mit überschüssigem Ätzkali verschmolzen. Das bei der Kalischmelze unangegriffen gebliebene Öl ergab bei Kühlung auf —15° in reichlicher Menge den neuen Teerkohlenwasserstoff als den in dieser Fraktion allein noch vorhandenen höher schmelzenden Körper in durch 1-maliges Umlösen schon ganz rein zu erhaltender Form³⁾.

Die Konstitution des bisher noch recht wenig bekannten⁴⁾ 2.3.6-Trimethyl-naphthalins (I) ergab sich schon aus seinem Verhalten bei der Oxydation mit Chromsäure. Dabei entstand ein Gemisch von 2 Trimethyl- α -naphthochinonen, welche sich durch Krystallisation trennen ließen. Der



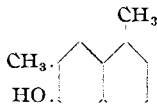
Abbau des einen, des 2.3.6-Trimethyl-naphthochinons-(1.4) (III) mit Kaliumpermanganat führte zur Trimellithsäure, der des anderen, des 2.3.6-Trimethyl-naphthochinons-(5.8) (IV) ergab eine Carbonsäure, welche den Analysenwerten nach als 1.2-Dimethyl-phthalonsäure-(4.5) zu bezeichnen ist.

Das Natriumsalz der Sulfonsäure, über welche die Reinigung des bei Raumtemperatur flüssigen Kohlenwasserstoffes, des 1.3.7-Trimethyl-naphthalins (II), erfolgte, war mit Natriumamalgam auf dem Wasserbade nicht reduzierbar, die Sulfogruppe befand sich demnach in der β -Stellung. Das daraus hergestellte Naphthol (V) ergab beim Kuppeln mit Diazobenzolchlorid einen *o*-Oxyazofarbstoff, der zum Aminonaphthol reduziert wurde. Durch Oxydation desselben wurde ein β -Naphthochinon, das 1.3.7-Trimethyl-naphthochinon-(5.6) (VI) erhalten, welches beim Abbau mit Kaliumpermanganat 3.5-Dimethyl-phthalsäure lieferte. Bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit Chromsäure entstand, allerdings nur in sehr schlechter Ausbeute,

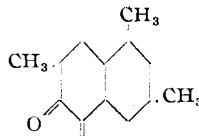
³⁾ Das Gewinnungsverfahren wurde von der Ges. f. Teerverwertung m. b. H. zum Patent angemeldet.

⁴⁾ Beilstein, 4. Aufl., Bd. V, S. 572; L. Ruzicka u. L. Ehmman, *Helv. chim. Acta* **15**, 140 [1932]; C. **1932** I, 2031.

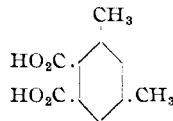
ein in gelben Nadeln krystallisierendes, mit Wasserdampf flüchtiges Chinon, das 1.3.7-Trimethyl-naphthochinon-(5.8) (VII), das Hauptergebnis der Chromsäureoxydation war aber die Bildung eines Kondensationsproduktes, welches dem analytischen Befund nach ein Hexamethyl-dinaphthyl war. Der vorliegende Kohlenwasserstoff konnte, da also 2 α -Stellungen des einen Ringes frei waren, nur 1.3.7- oder 1.3.6-Trimethyl-naphthalin sein. Für letzteres lag aber der Schmelzpunkt des Pikrates (144⁰)²⁾ viel zu hoch. Er ist also als 1.3.7-Trimethyl-naphthalin zu bezeichnen.



V.



VI.



VII.

Beschreibung der Versuche.

Vorbereitung des Ausgangsmaterials.

Ausgegangen wurde ursprünglich von 3.4 t einer etwa 1.6% des Gesamtteers entsprechenden, teilweise krystallinischen von 275—295⁰ siedenden Schweröl-Fraktion, welche 4% saure und 6% basische Bestandteile enthielt. Nach Neutralwaschen dieser Fraktion mit verd. Lauge und Säure, Abschleudern der Mischkrystalle und Fraktionierung des flüssigen Anteils bei vermindertem Druck mit längerer Raschigkolonne wurden 800 kg einer wieder mit Krystallen durchsetzten von 283—288⁰ siedenden Fraktion abgetrennt (etwa 0.4% des Teers), aus welcher nach Entfernung von festem Schleudergut und Redestillation 320 kg einer nun auch bei Eiskühlung flüssig bleibenden Fraktion ziemlich unveränderter Siedegrenzen herausgeschnitten wurde. Diese Fraktion wurde zur Aufspaltung des noch reichlich darin enthaltenen Diphenylenoxyds mit der gleichen Menge Ätzkali 3—4 Stdn. bei 270—275⁰ verschmolzen. Unangegriffen blieben dabei 260 kg (~0.15% des Teers), welche im wesentlichen aus Trimethylnaphthalinen bestanden.

Gewinnung von 2.3.6-Trimethyl-naphthalin (I).

Durch nochmalige Fraktionierung bei vermindertem Druck wurde aus den vorstehend erwähnten 260 kg eine rund 100 kg betragende von 285—291⁰ siedende Ölfraction herausgetrennt, welche dann 12—15 Stdn. (bis zu völliger Beendigung des Auskrystallisierens) auf —15⁰ gekühlt wurde. Die ausgeschiedenen Krystalle (13.5 kg) wurden abgeschleudert. Durch Umlösen aus der 6-fachen Menge Alkohol wurden glasig glänzende, sehr große weiße bei 102⁰ (unkorr.) schmelzende blättrige Krystalle erhalten (7 kg). Sie stellten reines 2.3.6-Trimethyl-naphthalin dar.

29.38 mg Sbst.: 99.08 mg CO₂, 21.59 mg H₂O.

C₁₃H₁₄. Ber. C 91.76, H 8.23. Gef. C 91.76, H 8.22.

Der Kohlenwasserstoff ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Er siedet unzersetzt bei 286⁰ (762 mm). Der Geruch ist wenig ausgeprägt, er erinnert an den des 2-Methyl- und 2.3-Dimethyl-naphthalins. Das Pikrat schmilzt, wie von L. Ruzicka und L. Ehm²⁾ angegeben, bei 130⁰.

Oxydation des 2.3.6-Trimethyl-naphthalins.

2 g des in 30 ccm Eisessig gelösten Kohlenwasserstoffes wurden unter Rühren bei 70° langsam mit einer Auflösung von 6 g Chromsäure in verd. Essigsäure versetzt. Nach weiterem 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade war Dunkelgrünfärbung eingetreten. Es wurde dann mit Wasser verdünnt. Das feste, gelblich gefärbte Oxydationsprodukt (1.5 g) war mit Wasserdampf flüchtig, bildete dann haarfeine verfilzte Nadeln und zeigte den bekannten leicht stechenden Chinon-Geruch. Erst nach 4- bis 5-maligem Umlösen aus der 2- bis 3-fachen Menge Alkohol wurden einheitliche glänzende hellgelbe Nadeln (0.6 g) erhalten. Schmp. 103°. Dieser Teil des Oxydationsproduktes erwies sich als das 2.3.6-Trimethyl-naphthochinon-(1.4) (III).

0.1301 g Sbst.: 0.3720 g CO₂, 0.0728 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₂. Ber. C 78.00, H 6.00. Gef. C 77.98, H 6.26.

Aus den von mehreren Ansätzen gesammelten Mutterlaugen dieses Chinons wurde nach nochmaliger Abtrennung alles Höher-schmelzenden durch 4-maliges Umlösen aus der doppelten Menge Alkohol das gleichzeitig bei der Oxydation auch in etwa gleicher Menge entstandene 5.8-Chinon des 2.3.6-Trimethyl-naphthalins (IV) rein erhalten. Schmp. 72—73° nach Sintern⁵⁾. Das Chinon bildet kleine Prismen, die unter dem Mikroskop als ganz einheitliche gelbe Nadeln erscheinen. Auch nach 10-maligem Umkrystallisieren (auch aus Benzin) änderte sich der Schmp. nicht.

24.97 mg Sbst.: 71.48 mg CO₂, 13.38 mg H₂O.

C₁₃H₁₂O₂. Ber. C 78.00, H 6.00. Gef. C 78.07, H 6.00.

Abbau der beiden Chinone.

1 g 2.3.6-Trimethyl- α -naphthochinon-(1.4) (III) (Schmp. 103°) wurde unter Rühren in 150 ccm Wasser bei 90—100° mit 2-proz. Kaliumpermanganatlösung versetzt, von welcher in 5 Stdn. 225 ccm entfärbt wurden. Das stark eingeeingte Mangandioxyd-Filtrat wurde nach dem Ansäuern ausgeäthert. Als Ätherrückstand wurden 0.6 g einer festen aus verd. Salzsäure in derben Prismen krystallisierenden Carbonsäure erhalten, welche sich durch Schmp. (221—223°) und Mischprobe als Trimellitsäure zu erkennen gab.

2 g 2.3.6-Trimethyl- α -naphthochinon-(5.8) (IV) (Schmp. 72—73°) wurden in 2 Ansätzen zu je 1 g ebenso mit Kaliumpermanganat oxydiert. Es wurden 0.9 g einer kleine Krystalle bildenden Carbonsäure erhalten, welche nach 4-maligem Umlösen aus wenig Wasser unter Aufschäumen bei 202—204° schmolz. Der Analyse nach kommt ihr die Formel C₁₁H₁₀O₅ zu. Sie dürfte daher die noch unbekannte 1.2-Dimethyl-phthalonsäure-(4.5) darstellen*).

14.33 mg Sbst.: 31.41 mg CO₂, 5.95 mg H₂O.

C₁₁H₁₀O₅. Ber. C 59.46, H 4.51. Gef. C 59.78, H 4.65.

Gewinnung von 1.3.7-Trimethyl-naphthalin (II).

Dieser Kohlenwasserstoff ist weit schwieriger rein darzustellen. Die Sulfonsäuren krystallisieren viel schlechter als die der Dimethylnaphthaline.

⁵⁾ Für denselben Stoff (2.6.7-Trimethyl- α -naphthochinon) wird C. 1939 I, 653, der Schmp. 110° angegeben.

*) Anm. bei der Korrektur: Aus der wässr. Mutterlauge wurde Pyromellitsäure erhalten, Schmp. 273° (wasserfrei).

Die Umlagerungsmöglichkeiten sind durch die Zahl und die Stellung der Seitenketten sowie durch große Säureempfindlichkeit der Einzelstoffe sehr beschränkt. Nach wiederholtem Umlösen fester Ausscheidungen aus einzelnen Sulfurierungsfraktionen wurden zwar auch ziemlich einheitlich aussehende Krystallisate von Sulfonsäuren erhalten. Beim Abblasen ergaben sie aber fast immer Gemische von öligen Isomeren mit festem 2.3.6-Trimethylnaphthalin, Diphenylenoxyd oder homologen Diphenylen.

6.6 kg einer von 281 bis 285° siedenden Fraktion wurden bei 45° 9-mal hintereinander mit je 750 g 92-proz. Schwefelsäure, welche langsam zutropfte, 4—5 Stdn. verrührt. Die entstandenen zähflüssigen und dunkel gefärbten Sulfurierungs-Gemische wurden immer nach Verdünnung mit je 300 ccm Wasser von dem unangegriffenen Öl abgetrennt. Nach mehrtägigem Stehenlassen in der Kälte schieden die Ansätze 3—9 kleine Krystalle fester Sulfonsäuren aus, welche abgesaugt und 2-mal aus 30-proz. Schwefelsäure umgelöst wurden. Da die Krystallform klein und uneinheitlich blieb, wurden die festen Sulfonsäuren in die Natriumsalze verwandelt, aus welchen nach 3-maligem Umlösen perlmutterglänzende, kleine Blättchen erhalten wurden. Der daraus in üblicher Weise mit überhitztem Wasserdampf in Gegenwart von 70-proz. Schwefelsäure abgespaltene Kohlenwasserstoff (335 g) war noch keineswegs rein. Daher wurde die ganze Menge in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure gefällt. Nach 3-maligem Umlösen wurden orangefarbene glänzende Nadeln erhalten. Schmp. 144°. Der daraus mit verd. Lauge abgespaltene Kohlenwasserstoff (110 g) erwies sich als ganz rein. Er besaß einen schwachen an α -Methyl-naphthalin erinnernden Geruch. Sdp.₇₆₄ 280°, Sdp.₁₅ 148—150°, d_4^{20} : 1.007. n_D^{20} : 1.57589. Bei Eiskühlung trat Krystallisation ein. E. P. 13.5°.

0.1354 g Sbst.: 0.4567 g CO₂, 0.0962 g H₂O.

C₁₃H₁₄. Ber. C 91.76, H 8.23. Gef. C 91.99, H 7.95.

1.3.7-Trimethyl-naphthol-(6) (V).

10 g des vorher erwähnten, in kleinen Blättchen erhaltenen sulfonsauren Natriumsalzes wurden in bekannter Weise mit 50 g Kali und 10 ccm Wasser im Nickeltiegel verschmolzen. Die erkaltete Schmelze wurde in Wasser gelöst. Aus der filtrierten Lauge schied sich beim Ansäuern das Naphthol fest aus. Es wurde abgesaugt und nach Trocknen auf Ton aus der doppelten Menge Toluol umgelöst. Es krystallisiert in langen weißen Nadeln. Schmp. 95—96°.

0.1413 g Sbst.: 0.4332 g CO₂, 0.0918 g H₂O.

C₁₃H₁₄O. Ber. C 83.87, H 7.53. Gef. C 83.61, H 7.27.

Beim Kuppeln mit Diazobenzolchlorid entsteht in guter Ausbeute ein kirschroter Farbstoff, welcher in kalter verd. Alkalilauge unlöslich ist. Aus der 3-fachen Menge Essigester krystallisiert er in dunkelroten Nadeln. Schmp. 142°.

42.88 mg Sbst.: 3.70 ccm N (20°, 749 mm).

C₁₉H₁₈ON₂. Ber. N 9.66. Gef. 9.91.

1.3.7-Trimethyl- β -naphthochinon-(5.6) (VI).

2 g des Farbstoffes wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und mit einer heißen Auflösung von 6 g Zinnchlorür in 40 ccm konz. Salzsäure versetzt. Nach 10 Min. Schütteln in der Wärme trat Entfärbung ein. Es wurde dann mit

Eis gekühlt, worauf sich im Verlaufe mehrerer Stdn. das Aminonaphtholchlorhydrat als gelblich-weißes Salz ausschied. Es wurde abgesaugt (2 g), in verd. Schwefelsäure aufgeschlämmt und mit etwas überschüssiger 10-proz. Chromlösung versetzt. Das Oxydationsprodukt schied sich in braunen Flocken aus, welche abgesaugt, mit Wasser gewaschen und wegen ihrer Klebrigkeit mit Wasserdampf behandelt wurden. Das nicht flüchtige β -Naphthochinon blieb dann als roter Stoff zurück. Nach Absaugen und Trocknen auf Ton (1.5 g) wurde es aus 20 ccm Essigester umkrystallisiert. Es bildet bräunliche kleine Nadeln. Schmp. 154—155°.

34.12 mg Sbst.: 97.24 mg CO₂, 18.00 mg H₂O.

C₁₃H₁₂O₂. Ber. C 78.00, H 6.00. Gef. C 77.73, H 5.90.

Abbau des Chinons VI.

3 g des *o*-Chinons VI wurden fein verrieben, in 100 ccm Wasser aufgeschlämmt und unter Rühren bei 50—60° langsam mit 3-proz. Kaliumpermanganatlösung versetzt, von welcher innerhalb von 4 Stdn. 300 ccm entfärbt wurden. Das eingeeengte Mangandioxyd-Filtrat wurde nach dem Ansäuern mehrmals ausgeäthert. Der etwas schmierige Ätherrückstand (1 g) wurde 2-mal aus wenig Alkohol umgelöst, worauf eine in glänzenden Prismen krystallisierende Carbonsäure erhalten wurde, welche ihrem Schmp. (181°) und dem analytischen Befunde nach (ber. C 61.86, H 5.16, gef. C 62.09, H 5.26) die von Freund und Fleischer⁶⁾ hergestellte 3.5-Dimethyl-phthalsäure sein muß.

1.3.7-Trimethyl-naphthochinon-(5.8) (VII).

2 g Kohlenwasserstoff wurden in 60 ccm Eisessig gelöst und unter Rühren bei 50° in 1/2 Stde. mit einer Lösung von 5 g Chromsäure in 40 ccm 70-proz. Essigsäure versetzt. Der dunkelgrüne Kolbeninhalt wurde nach Verdünnen mit Wasser ausgeäthert und der Ätherrückstand mit Wasserdampf behandelt. Es ging ein hellgelbes, im Kühler lange Nadeln bildendes und stechend riechendes Chinon über. Ausb. 0.2 g. Schmp. nach Umlösen aus Benzin 136—137°.

0.1512 g Sbst.: 0.4328 g CO₂, 0.0807 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₂. Ber. C 78.00, H 6.00. Gef. C 78.07, H 5.97.

Durch verschiedenartige Abänderungen der Oxydationsbedingungen ließ sich die Ausbeute an α -Chinon nicht erhöhen. Das Hauptergebnis der Oxydationsversuche war immer ein zunächst harzartiger Rückstand im Wasserdampf-Destillationskolben. Bei dem obigen Versuch wurde davon 1 g erhalten. Nach Umlösen aus 6 ccm Eisessig bildete er schwach gelbliche Prismen. Schmp. 183°. Die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast ergab ein Molekulargewicht von 320 (ber. für C₂₆H₂₆ 338). Auch die Verbrennung lieferte Werte, welche auf ein Hexamethyldinaphthyl hinwiesen.

0.1431 g Sbst.: 0.4820 g CO₂, 0.0976 g H₂O.

C₂₆H₂₆. Ber. C 92.31, H 7.69. Gef. C 91.86, H 7.63.

⁶⁾ A. 411, 31 [1916].